

L2 ANSWER 1 OF 1 WPIX COPYRIGHT 2006 THE THOMSON CORP on STN

ACCESSION NUMBER: 1992-213343 [26] WPIX Full-text

DOC. NO. CPI: C1992-096450

TITLE: Rubber-modified aromatic mono vinyl copolymer - obt'd. by block (suspension) copolymerisation of aromatic mono vinyl cpd. and vinyl cyanate cpd. in presence of melted rubber polymer.

DERWENT CLASS: A18

PATENT ASSIGNEE(S): (IDEM) IDEMITSU PETROCHEM CO

COUNTRY COUNT: 1

PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	WEEK	LA	PG	MAIN	IPC
JP----	04142321	A	19920515	(199226)*	7	C08F-279-02<--	
JP----	95094511	B2	19951011	(199545)	6	C08F-279-02	

APPLICATION DETAILS:

PATENT NO	KIND	APPLICATION	DATE	
JP----	04142321	A	1990JP-0265190	19901004
JP----	95094511	B2	1990JP-0265190	19901004

FILING DETAILS:

PATENT NO	KIND	PATENT NO		
JP----	95094511	B2 Based on	JP----	04142321

PRIORITY APPLN. INFO: 1990JP-0265190 19901004

INT. PATENT CLASSIF.:

MAIN: C08F-279-02

SECONDARY: C08F-287-00

BASIC ABSTRACT:

JP 04142321 A UPAB: 19931006

Copolymer is obt'd. by block-(suspension) polymerisation of (1) aromatic monovinyl cpd. and (2) vinyl cyanate cpd. in the presence of (3) melted rubber polymer. The weight ratio of aromatic monovinyl cpd. unit and vinylcyanate cpd. unit is 60:40-95:5. The rubber polymer is (A-B) block copolymer with 10,000 or more of weight average mol. weight containing aromatic monovinyl cpd. and vinylcyanate cpd., or polymer segment containing ester-containing vinyl cpd. and (B) part of diene polymer segment. The rubber polymer has 0.03-1.0 micro-m of area average grain size. The rubber-modified aromatic monovinyl copolymer contains 3-35 weight% rubber polymer grain.

Aromatic monovinyl cpd. is pref. styrene or alpha-methylstyrene. The vinylcyanate cpd. is acrylonitrile. The rubber polymer is a block copolymer of styrene and acrylonitrile and butadiene. USE/ADVANTAGE - Copolymer has good appearance and toughness. In an example, styrene-acrylonitrile-butadiene block copolymer (435g) containing 60 weight% butadiene, styrene (3000g), acrylonitrile (1000g) and n-dodecyl mercaptan (4.44g) are reacted at 130 deg.C. for 4 hrs. to form a reaction prod.. The prod. (3000g), water (3000g), PVA (10g), benzoyl peroxide (6g) and dicumyl peroxide (3g) are reacted at 140 deg.C. for 3hrs. to form rubber-modified styrene copolymer. Weight ratio of styrene unit and acrylonitrile is 75:25 and area average grain size of the rubber polymer is 0.42 micro-m.

0/0

FILE SEGMENT: CPI

FIELD AVAILABILITY: AB

MANUAL CODES: CPI: A04-C01A; A04-D01; A07-A02B

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許出願公告番号

特公平7-94511

(24) (44)公告日 平成7年(1995)10月11日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 279/02	M Q P			
287/00	M Q X			

請求項の数1(全 6 頁)

(21)出願番号	特願平2-265190	(71)出願人	999999999 出光石油化学株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(22)出願日	平成2年(1990)10月4日	(72)発明者	小松 敬 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光石油 化学株式会社内
(65)公開番号	特開平4-142321	(72)発明者	坪倉 豊 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光石油 化学株式会社内
(43)公開日	平成4年(1992)5月15日	(72)発明者	奥村 量三 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光石油 化学株式会社内
		(74)代理人	弁理士 阿形 明 (外1名)
		審査官	板橋 一隆

(54)【発明の名称】 ゴム変性芳香族モノビニル共重合体

【特許請求の範囲】

【請求項1】溶解したゴム状重合体の存在下、芳香族モノビニル化合物とシアン化ビニル化合物とを塊状重合又は塊状懸濁重合させて成るゴム変性芳香族モノビニル共重合体であって、

(イ) 該ゴム変性芳香族モノビニル共重合体における芳香族モノビニル化合物単位とシアン化ビニル化合物単位との含有割合が重量比60:40ないし95:5であること、

(ロ) 該ゴム状重合体が、ジエン系化合物単位の含有量40~90重量%及び重量平均分子量1万以上の(A-B)型ブロック共重合体であって、A重合部が芳香族モノビニル化合物とシアン化ビニル化合物とを主成分とする共重合体又はエステル基含有ビニル化合物を主成分とする重合体セグメントから成り、かつB重合部がジエン系重合体セグメントから成ること、及び

(ハ) 該ゴム状重合体が面積平均粒子径0.03~1.0 $\mu$ mの粒子として前記ゴム変性芳香族モノビニル共重合体中に3~35重量%の割合で分散していることを特徴とするゴム変性芳香族モノビニル共重合体。

【発明の詳細な説明】

産業上の利用分野

本発明は新規なゴム変性芳香族モノビニル共重合体、さらに詳しくは、ゴム状重合体の含有量が比較的少ないにもかかわらず、光沢などの外観、剛性及び耐衝撃性に優れており、例えば射出成形品、押出成形品、押出真空成形品などの成形材料として好適なゴム変性芳香族モノビニル共重合体に関するものである。

従来の技術

従来、スチレン系樹脂の耐衝撃性を改良する目的で、ポリスチレンにゴム状重合体をブレンドしたり、あるいは

ゴム状重合体の存在下に、スチレンを重合させることにより、該ゴム状重合体にスチレンが一部グラフト重合され、かつスチレンの残部がポリスチレンとなっており、実質上ゴム状重合体／スチレンのグラフト共重合体とポリスチレンとが混在された状態とし、いわゆるゴム変性ポリスチレン樹脂組成物とすることが工業的に広く行われている。

他方、ゴム変性スチレン系共重合体としては、ゴム変性スチレン-アクリロニトリル共重合体、すなわちABS樹脂が知られている。このものは、ポリスチレンの機械的特性、特に耐衝撃性が改善され、かつ成形性に優れる上、化学メッキの密着性が極めて高いなどの特徴を有することから、機械部品、電気・電子機器部品、自動車部品、日用品、文具など種々の分野において幅広く用いられている。

このようなABS樹脂の製造方法としては、例えば塊状-懸濁重合法、連続塊状重合法、乳化重合法などが知られている。これらの重合法の中で塊状-懸濁重合法及び連続塊状重合法は、乳化剤を多量に使用する乳化重合法に比べて、重合後処理の際、水質汚濁の問題が少ない上、生産性に優れるため、経済性が高いという長所がある。しかしながら、塊状-懸濁重合法又は連続塊状重合法によって得られるABS樹脂は外観、剛性及び機械的強度の物性バランスに劣るという欠点を有している。

このような欠点を改良したゴム変性スチレン系共重合体として、例えば低溶液粘度のポリブタジエンを用いた重合体（特開昭63-199717号公報）及びスチレン-ブタジエンブロック共重合体ゴムを用いた重合体（特開昭63-207803号公報、同63-207804号公報、同63-241015号公報、同63-241052号公報、特開平2-16139号公報、同2-60912号公報）などが開示されている。しかしながら、これらのゴム変性スチレン系共重合体は、外観、剛性及び機械的強度の物性バランスが必ずしも十分であるとはいえず、また、これらの物性バランスを高くするためには、ゴムを比較的に多量に用いなければならないという欠点を有している。

#### 発明が解決しようとする課題

本発明は、このような事情のもとで、ゴム状重合体の含有量が比較的に少なくても、光沢などの外観、剛性及び耐衝撃性が高いレベルでバランスした塊状重合法又は塊状懸濁重合法によるゴム変性芳香族モノビニル共重合体を提供することを目的としてなされたものである。

#### 課題を解決するための手段

本発明者らは、前記の好ましい性質を有するゴム変性芳香族モノビニル共重合体を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、溶解した特定のゴム状重合体の存在下に、芳香族モノビニル化合物とシアン化ビニル化合物とを塊状重合又は塊状懸濁重合させて得られたものであって、該ゴム状重合体が特定の粒径を有する粒子として所定の割合で分散し、かつ該共重合体中の芳香族モノビニル化合物単

位とシアン化ビニル化合物単位との含有割合が特定の範囲にあるゴム変性芳香族モノビニル共重合体が、その目的に適合しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は溶解したゴム状重合体の存在下、芳香族モノビニル化合物とシアン化ビニル化合物とを塊状重合又は塊状懸濁重合させて成るゴム変性芳香族モノビニル共重合体であって、

(イ) 該ゴム変性芳香族モノビニル共重合体における芳香族モノビニル化合物単位とシアン化ビニル化合物単位との含有割合が重量比60:40ないし95:5であること、

(ロ) 該ゴム状重合体が、ジエン系化合物単位の含有量40~90重量%及び重量平均分子量1万以上の(A-B)型ブロック共重合体であって、A重合部が芳香族モノビニル化合物とシアン化ビニル化合物とを主成分とする共重合体又はエステル基含有ビニル化合物を主成分とする重合体セグメントから成り、かつB重合部がジエン系重合体セグメントから成ること、及び

(ハ) 該ゴム状重合体が面積平均粒子径0.03~1.0 $\mu$ mの粒子として前記ゴム変性芳香族モノビニル共重合体中に3~35重量%の割合で分散していることを特徴とするゴム変性芳香族モノビニル共重合体を提供するものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のゴム変性共重合体において、原料単量体として用いられる芳香族モノビニル化合物としては、例えばスチレンをはじめ、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -エチルスチレン、 $\alpha$ -メチル-p-メチルスチレンなどの $\alpha$ -アルキル置換スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、エチルスチレン、o-t-ブチルスチレン、p-t-ブチルスチレンなどの核アルキル置換スチレン、o-クロロスチレン、m-クロロスチレン、p-クロロスチレン、p-プロモースチレン、ジクロロスチレン、ジプロモースチレン、トリクロロスチレン、トリプロモースチレン、テトラクロロスチレン、テトラプロモースチレン、2-メチル-4-クロロスチレンなどの核ハロゲン化スチレン、さらにはp-ヒドロキシルスチレン、o-メトキシルスチレン、ビニルナフタレンなどが挙げられるが、これらの中で特にスチレン及び $\alpha$ -メチルスチレンが好ましい。これらの芳香族モノビニル化合物は、それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

一方、もう1つの原料単量体として用いられるシアン化ビニル化合物としては、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル、フマロニトリル、マレイオニトリル、 $\alpha$ -クロロアクリロニトリルなどが挙げられるが、これらの中で特にアクリロニトリルが好適である。これらのシアン化ビニル単量体は、それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

前記芳香族モノビニル化合物とシアン化ビニル化合物の使用割合については、得られるゴム変性芳香族モノビニル共重合体中に、芳香族モノビニル化合物単位とシアン化ビニル化合物単位とが、重量比60:40ないし95:5、好ましくは65:35ないし90:10の割合で含まれるように、それぞれの単量体を用いることが必要である。シアン化ビニル化合物単位の量が前記範囲より少ないと共重合体の機械的強度が低下するし、多いと共重合体の熱安定性や流動性が低下する傾向がみられる。

本発明においては、所望に応じ、前記の芳香族モノビニル化合物及びシアン化ビニル化合物とともに、他の共重合可能な単量体、例えば不飽和ジカルボン酸無水物、マレイミド系単量体、メタクリル酸エステル系単量体、アクリル酸エステル系単量体などを、共重合体樹脂相中に単量体単位として1~35重量%含まれるような割合で用いて重合させてもよい。該不飽和ジカルボン酸無水物としては、例えば無水マレイン酸、無水イタコン酸、オキシ無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水フェニルマレイン酸、無水アコニット酸、無水エチルマレイン酸、無水クロロマレイン酸などが挙げられるが、これらの中で特に無水マレイン酸が好適である。またマレイミド系単量体としては、例えばマレイミド、N-フェニルマレイミドなどが、メタクリル酸エステル系単量体としては、例えばメチルメタクリレートなどが、アクリル酸エステル系単量体としては、例えばメチルアクリレートなどが好ましく挙げられる。これらの共重合可能な単量体は、1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明共重合体に用いられるゴム状重合体は(A-B)型のブロック共重合体であって、A重合部は芳香族モノビニル化合物とシアン化ビニル化合物とを主成分とする共重合体又はエステル基含有ビニル化合物を主成分とする重合体セグメントから成るものである。このA重合部を形成するのに用いられる該芳香族モノビニル化合物及びシアン化ビニル化合物としては、例えば前記で例示したものが挙げられる。またエステル基含有ビニル化合物としては、例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレートなどのメタクリル酸エステル類や、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレートなどのアクリル酸エステル類などを好ましく挙げることができる。

該A重合部が芳香族モノビニル化合物とシアン化ビニル化合物とを主成分とする共重合体セグメントから成る場合、該共重合体とセグメント中の芳香族モノビニル化合物単位とシアン化ビニル化合物単位との含有割合は、重量比で60:40ないし95:5の範囲にあることが好ましい。また、該A重合部の形成には、前記単量体とともに、所望に応じ該単量体と共重合可能な他の単量体を用いることができる。

一方、B重合部はジエン系重合体セグメントから成るも

のであって、このB重合部の形成に用いられるジエン系化合物としては、例えばブタジエン、イソブレン、2-クロロ-1,3-ブタジエン、1-クロロ-1,3-ブタジエン、ビベリレンなどが挙げられるが、これらの中で特にブタジエンが好適である。

該ゴム状重合体においては、これらのジエン系化合物単位の含有量は40~90重量%、好ましくは50~80重量%の範囲にあることが必要である。この含有量が40重量%未満では得られるゴム変性共重合体の耐衝撃性が不十分であるし、90重量%を越えるとゴム変性共重合体中のゴム状重合体粒子の粒径が大きくなって光沢が低下する。

また、該B重合部の形成には、前記ジエン系化合物とともに、所望に応じ該ジエン系化合物と共重合可能な他の単量体を用いることができる。

さらに、該ゴム状重合体は、その重量平均分子量(ポリスチレン換算)が1万以上であることが必要であり、1万未満では得られるゴム変性重合体は耐衝撃性に劣るものとなる。

このようなゴム状重合体は、公知の方法〔「ジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス・ポリマー・ケミストリー・エディション」〔J. Poly. Sci. Poly. Chem. Ed.〕第23巻、第1551~1568ページ(1985年)、ドイツ国特許第2546377号明細書、特公昭43-8824号公報、特開昭47-3642号公報、特開昭61-120813号公報、特公昭62-29444号公報〕により、容易に製造することができる。

本発明のゴム変性芳香族モノビニル共重合体においては、前記ゴム状重合体が、面積平均粒子径0.03~1.0 $\mu$ m、好ましくは0.10~0.6 $\mu$ mの粒子として、該ゴム変性芳香族モノビニル共重合体の重量に基づき3~35重量%、好ましくは6~20重量%の割合で分散していることが必要である。該面積平均粒子径が0.03 $\mu$ m未満では耐衝撃性に劣るし、1.0 $\mu$ mを超えると成形品の外観特性及び剛性が低下する。また、ゴム状重合体の含有量が3重量%未満では耐衝撃性が不十分であるし、35重量%を超えると剛性が低下し、本発明の目的が達せられない。該ゴム状重合体の分散粒子の粒径は、重合時のかくはん強度や該ゴム状重合体の物性によって調整することができる。一般にかくはん強度が高いほど、ゴム状重合体の溶液粘度が低いほど微細化する傾向があるので、これらの条件を適当に選ぶことにより、分散ゴム状重合体粒子の平均粒子径を任意に制御することができる。

本発明のゴム変性芳香族モノビニル共重合体は、従来のゴム変性スチレン系共重合体の製造において慣用されている方法、例えば乳化重合法、塊状重合法、塊状-懸濁重合法、懸濁重合法など、いずれの方法によっても製造することができるが、本発明においては、経済的に有利な点から、塊状-懸濁重合法又は連続塊状重合法による製造方法が選ばれる。

次に、本発明のゴム変性芳香族モノビニル共重合体の製造方法の1例について説明すると、まず、ゴム状重合体

を芳香族モノビニル化合物、シアン化ビニル化合物及び所望に応じて用いられる他の共重合可能な単量体を含む混合溶液に加え、20～70℃程度の温度において溶解したのち、この溶液をかきまぜ機付の1段以上、好ましくは2段以上の重合器に供給して重合を行い、重合の最終段から固形成分と未反応単量体及び溶剤などの揮発性成分とを分離する脱揮発性成分工程を経て、所望の共重合体が得られる。

この方法においては、第一段目の重合器には、単量体に溶解したゴム状重合体が供給され、また、単量体及び所望に応じて用いられる重合開始剤や連鎖移動剤は、任意の段階で重合器に供給してもよい。

この重合方法においては、所望に応じて用いられる重合開始剤としては、例えば $t$ -ブチルヒドロペルオキシド、ジ- $t$ -ブチルペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、1,1-ビス( $t$ -ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、1,1-ビス( $t$ -ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、2,2-ビス(4,4'-ジ- $t$ -ブチルペルオキシシクロヘキサン)プロパノンなどの有機過氧化物、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル、アゾビスイソ酢酸メチル、アゾビスシアノ吉草酸などのアゾ化合物などが挙げられる。

また、所望に応じて用いられる連鎖移動剤としては、例えば $n$ -ドデシルメルカプタン、 $t$ -ドデシルメルカプタンなどのメルカプタン類や、 $\alpha$ -メチルスチレンダイマー、1-フェニルーブテン-2-フルオレン、テルピノール、クロロホルムなどが挙げられる。

本発明のゴム変性芳香族モノビニル共重合体には、所望に応じ、従来スチレン系単量体に慣用されている各種添加剤、例えば滑剤、酸化防止剤、可塑剤、難燃剤、光安定剤、着色剤などを添加してもよいし、さらに、ガラス繊維などの繊維補強剤や無機充填剤などのフィラーを充填させてもよい。該滑剤としては、例えばステアリン酸、ペヘニン酸、ステアロアミド酸、メチレンビスステアロアミド、エチレンビスステアロアミドなどが、酸化防止剤としては、例えば2,6-ジ- $t$ -ブチル-4-メチルフェノール、ステアリル- $\beta$ -(3,5-ジ- $t$ -ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、トリエチレングリコール-ビス-3-(3- $t$ -ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネートなどのヒンダードフェノール系やトリ(2,4-ジ- $t$ -ブチルフェニル)ホスファイト、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6- $t$ -ブチルフェニル)ジトリデシル)ホスファイトなどのリン系などが、可塑剤としては、例えばミネラルオイルやポリエチレングリコールなどが用いられる。また、難燃剤としては、例えばテトラブロモビスフェノールA、デカブロモジフェニルオキシド、臭素化ポリカーボネートなどの有機ハロゲン系難燃

剤と酸化アンチモンとの組合せなどを好ましく挙げることができる。

さらに、本発明のゴム変性芳香族モノビニル共重合体は、例えばABS樹脂、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、スチレン-アクリロニトリル樹脂、ポリカーボネート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン6、ナイロン11、ナイロン12、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィドなどの樹脂とブレンドし、成形材料として用いることもできる。

#### 発明の効果

本発明のゴム変性芳香族モノビニル共重合体は、ゴム状重合体の含有量が比較的少ないにもかかわらず、光沢などの外観、剛性及び耐衝撃性が高いレベルでバランスしており、例えば射出成形品、押出成形品、押出真空成形品などの成形材料として好適に用いられる。

#### 実施例

次に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

なお、ゴム変性共重合体及びゴム状重合体の物性は次のようにして求めた。

#### ゴム変性共重合体

##### (1) 分散ゴム状重合体粒子の面積平均粒子径

ペレットを四酸化オスmium染色し、超薄切片を作成し、透過型電子顕微鏡写真を撮り、写真中に拡大されたゴム状重合体粒子の400～800個の粒子径を測定し、面積平均粒子径を次式に従って求めた。

面積平均粒子径(Ds) =  $\sum niDi^3 / \sum niDi^2$  ( $\mu m$ ) (ただし、 $ni$ は粒子径 $Di$ のゴム粒子の個数)

##### (2) メルトフローレート (MI)

JIS K-7210に準拠し、荷重5kg、温度200℃の条件で求めた。

##### (3) 曲げ強度及び曲げ弾性率

JIS K-7203に準拠して求めた。

##### (4) アイソット衝撃強度

JIS K-7110に準拠して求めた(23℃、ノッチ付)。

##### (5) 光沢度

JIS K-7105に準拠して求めた(ただし、入射角60°)。

##### (6) 落錘衝撃強度

270×70×3mmの射出成形板のゲート位置(成形板の末端)より125mm地点で板幅の中央部にて、荷重3.76kg、速度3.5m/秒、試料固定部の穴径2インチ、温度23℃の条件で、レオメトリックス自動落錘衝撃試験機RDT5000を用いて測定し、力と変位の曲線で最初に力が急激な減少を示す時点までのエネルギーを求めた。

##### (7) ゴム状変性共重合体中のスチレン単位とアクリロニトリル単位との割合

オートクレーブに入れたゴム状重合体、スチレン及びアクリロニトリルの量より求めた。なお、該共重合体中の

N元素分析の値より得られたアクリロニトリル単位の含有量は上記計算値と一致した。

(8) ゴム状重合体の含有量

前記(7)と同様に仕込み量より求めた。

ゴム状重合体

(9) ブロック共重合体の構造

・ブタジエン単位の含有量

四酸化オスミウムを触媒として、ジ-tert-ブチルヒドロペルオキシドにより、共重合体ゴムを酸化分解する方法〔「ジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス (J. Polymer Sci.)」第1429ページ(1946年)〕により求めた。

・重量平均分子量

GPC法(ポリスチレン換算)により求めた。

実施例

内容積7lのオートクレーブに、ゴム状重合体として、重量平均分子量23万、ブタジエン単位含有量60重量%及びスチレン単位/アクリロニトリル単位75/25(重量比)のスチレン/アクリロニトリル-ブタジエンブロック共重合体435gをさらに、スチレン3000g、アクリロニトリル1000g及びn-ドデシルメルカプタン4.44gを入れ、200rpmでかきまぜながら、130℃で4時間反応を行った。次いで、内容積10lのオートクレーブに、前記反応混合物3000g、水3000g、ポリビニルアルコール10g、ベンゾイルペルオキシド6g及びジクミルペルオキシド3gを入れ、500rpmでかきまぜながら、60℃～20℃/時間の昇温速度で140℃まで昇温し、その温度でさらに3時間反応させて、ゴム変性スチレン系共重合体のビーズを得た。次に、得られた共重合体を240℃の押出機にてペレットにしたのち、射出成形を行った。得られた成形品の物性測定結果を表に示す。

実施例2～4

ゴム状重合体、n-ドデシルメルカプタンの量およびかくはん回転数を表に示す条件にした以外は、実施例1と

同様にして実施した。得られた成形品の物性測定結果を表に示す。

実施例5

ゴム状重合体を表に示す条件にした以外は、実施例1と同様にして実施した。得られた成形品の物性測定結果を表に示す。

実施例6

ゴム状重合体として、重量平均分子量22万、ブタジエン単位の含有量60重量%のメチルメタクリレート-ブタジエンブロック共重合体を用いた以外は、実施例2と同様にして実施した。得られた成形品の物性測定結果を表に示す。

比較例1～3

ゴム状重合体を表に示す条件にした以外は、実施例1と同様にして実施した。得られた成形品の物性測定結果を表に示す。

比較例4

ゴム状重合体として、ポリブタジエン〔宇部興産(株)製、商品名BR15HB、重量平均分子量55万〕を使用し、表に示す条件にて重合した以外は、実施例2と同様にして実施した。得られた成形品の物性測定結果を表に示す。

比較例5

ゴム状重合体として、スチレン-ブタジエンブロック共重合体〔日本ゼオン(株)製、商品名ZLS-01、重量平均分子量10万、ブタジエン単位の含有量77重量%〕を使用し、表に示す条件で重合した以外は、実施例2と同様にして実施した。得られた成形品の物性測定結果を表に示す。

比較例6

かくはん回転数を100rpmに代えた以外は、実施例2と同様にして実施した。得られた成形品の物性測定結果を表に示す。

	重合条件							ゴム状重合 体含有 量 (重量%)	共重合体中のス チレン単位：ア クリロニトリル 単位 (重量比)	ゴム粒子 の面積平 均粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	物性						
	スチ レン ( $g$ )	アクリ ロニ トリ ル ( $g$ )	ゴム状重合 体	n-ドデ シルメ シルカ ブ タン( $g$ )		温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	撹拌回 転数 (rpm)										
				種類	(g)												
実施 例	1	3000	1000	A	435	4.44	130	200	9.8	75：25	0.42	2.5	1030	30300	7.8	95	0.5
	2	3000	1000	A	813	4.81	130	200	16.9	75：25	0.39	2.0	830	27200	11.2	97	8
	3	3000	1000	A	1096	5.10	130	200	21.5	75：25	0.38	1.6	760	26300	13.8	93	12
	4	3000	1000	A	813	4.81	130	300	16.9	75：25	0.27	2.7	810	26300	10.5	99	6
	5	3000	1000	B	813	4.81	130	200	16.9	75：25	0.18	3.8	920	28300	9.8	98	2
	6	3000	1000	F	813	4.81	130	200	18.9	75：25	0.42	2.3	920	29300	10.8	98	7
比較 例	1	3000	1000	C	813	4.81	130	200	16.9	75：25	0.02	4.7	1010	29800	3.7	99	0.1>
	2	3000	1000	D	813	4.81	130	200	16.9	75：25	0.23	3.2	930	28800	4.2	98	0.1>
	3	3000	1000	E	813	4.81	130	200	16.9	75：25	1.19	1.1	670	25300	15.2	82	7
	4	3000	1000	G	459	4.46	130	400	10.3	75：25	0.48	2.6	830	27300	10.9	85	0.1
	5	3000	1000	H	813	4.81	130	200	16.9	75：25	0.38	2.2	820	27200	11.5	81	0.1
	6	3000	1000	A	813	4.81	130	100	16.9	75：25	1.23	1.8	780	26800	14.3	65	0.2

A スチレン-アクリロニトリル共重合体とポリブタジエンとのブロック共重合体；ポリブタジエン含有量60wt%，重量平均分子量23万 スチレン：アクリロニトリル=75：25

B スチレン-アクリロニトリル共重合体とポリブタジエンとのブロック共重合体；ポリブタジエン含有量60wt%，重量平均分子量3万 スチレン：アクリロニトリル=75：25

C スチレン-アクリロニトリル共重合体とポリブタジエンとのブロック共重合体；ポリブタジエン含有量60wt%，重量平均分子量7千 スチレン：アクリロニトリル=75：25

D スチレン-アクリロニトリル共重合体とポリブタジエンとのブロック共重合体；ポリブタジエン含有量30wt%，重量平均分子量20万 スチレン：アクリロニトリル=75：25

E スチレン-アクリロニトリル共重合体とポリブタジエンとのブロック共重合体；ポリブタジエン含有量95wt%，重量平均分子量25万 スチレン：アクリロニトリル=75：25

F ポリメチルメタクリレートとポリブタジエンとのブロック共重合体；ポリブタジエン含有量60wt%，重量平均分子量22万

G ポリブタジエン；重量平均分子量55万

H ポリスチレンとポリブタジエンとのブロック共重合体；ポリブタジエン含有量77wt%，重量平均分子量10万